

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭57—197040

⑬ Int. Cl.³
 B 01 J 45/00
 C 08 G 8/24
 14/06

識別記号

庁内整理番号
 7918—4G
 6946—4J
 6946—4J

⑭ 公開 昭和57年(1982)12月3日

発明の数 3
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ フェノール系キレート樹脂とその製造方法及び吸着処理方法

⑯ 発明者 岩屋嘉昭
 京都市伏見区醍醐上ノ山町21の3

⑰ 特 願 昭56—81475

⑱ 出 願 人 ユニチカ株式会社

⑲ 出 願 昭56(1981)5月27日

尼崎市東本町1丁目50番地

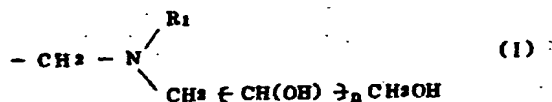
明 細 書

1. 発明の名称

フェノール系キレート樹脂とその製造方法及び吸着処理方法

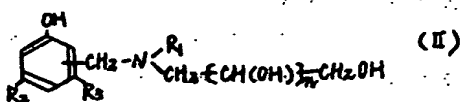
2. 特許請求の範囲

(1) フェノール系キレート樹脂において、キレート形成基としてフェノール核に下配式 (I) の基を有することを特徴とするフェノール系キレート樹脂。



(但し、R₁ は水素または炭素数 1～5 のアルキル基、n は 1～6 の整数を表わす。)

(2) 一般式 (II)

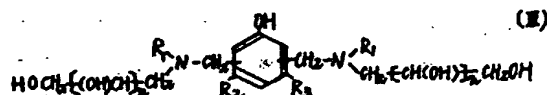


(但し、R₁ は水素または炭素数 1～5 のアルキル基、R₂、R₃ は水素、水酸基、アミノ基または炭素数 1～5 のアルキル基、n は 1～6 の整数を表わす。)

は炭素数 1～5 のアルキル基、n は 1～6 の整数を表わす。)

で示されるフェノール化合物、フェノール類及びアルデヒド類を果糖三次元化したものである特許請求の範囲第 1 項記載の樹脂。

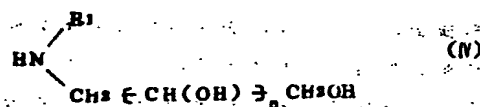
(3) 一般式 (III)



(但し、R₁ は水素または炭素数 1～5 のアルキル基、R₂、R₃ は水素、水酸基、アミノ基または炭素数 1～5 のアルキル基、n は 1～6 の整数を表わす。)

で示されるフェノール化合物、フェノール類及びアルデヒド類を果糖三次元化したものである特許請求の範囲第 1 項記載の樹脂。

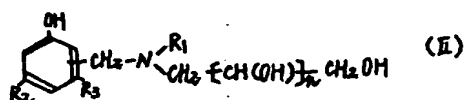
(4) フェノール類、アルデヒド類及び一般式 (IV)



(ただし、R₁ は水素または炭素数1～5のアルキル基、n は1～6の整数を表わす。)

で示されるアミノポリアルコール類を反応させてフェノール類にアミノポリアルコール類が導入されたフェノール化合物を得、得られたフェノール化合物とフェノール類及びアルデヒド類とを重合触媒の存在下に重合して架橋三次元化することを特徴とするフェノール系キレート樹脂の製造方法。

(6) フェノール化合物が、一般式(I)



(但し、R₁ は水素または炭素数1～5のアルキル基、R₂, R₃ は水素、水酸基、アミノ基または炭素数1～3のアルキル基、n は1～6の整数を表わす。)

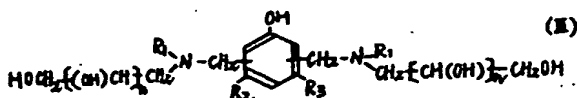
で示されるフェノール化合物である特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

(6) フェノール化合物が、一般式(II)

3.発明の詳細な説明

本発明は、ホウ素に対して特異的な吸着能を有する新規なフェノール系キレート樹脂とその製造方法及び吸着処理方法に関するものである。

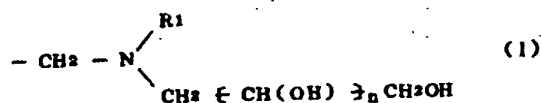
ホウ素は、濃度が 1×10^{-3} で地球上に広く分布しており、単体としては天然に存在していないが、土壌、かん水中にはホウ酸もしくはホウ酸イオンとして存在し、また海水中にもメタホウ酸として4.6ppmの割合で存在している。これがために、農業用水として利用する場合や海水から採取した塩化マグネシウムを原料とするマグネシウム金属製錬などの産業分野においては、微量に存在するホウ素が種々の形で弊害を及ぼす。また、ホウ素は熱中性子捕獲断面にすぐれているため、原子力発電所における構造材料に用いられている。その構造材料や化学物質のホウ素含量は低濃度であることが必要である。さらに海水伊加圧型反応器の一次冷却水から微量のホウ酸を除去するのに強塩基性イオン交換樹脂が用いられている。しかしながら、これらの強塩基性イオン交換樹脂では、ホウ酸イオ



(但し、R₁ は水素または炭素数1～5のアルキル基、R₂, R₃ は水素、水酸基、アミノ基または炭素数1～3のアルキル基、n は1～6の整数を表わす。)

で示されるフェノール化合物である特許請求の範囲第4項記載の製造方法。

(7) キレート形成基としてフェノール類に下記式(II)の基を有するフェノール系キレート樹脂を用いて水溶液中の金属イオンを選択的に吸着することを特徴とする吸着処理方法。



(但し、R₁ は水素または炭素数1～5のアルキル基、n は1～6の整数を表わす。)

(8) 金属イオンがホウ素である特許請求の範囲第7項記載の吸着処理方法。

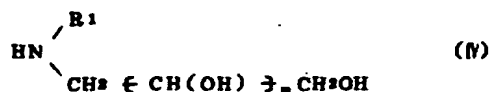
ンに対して選択性がないので、他のアニオンが共存するとホウ素捕獲率は著しく低下し、許容限界(0.02ppm)以下にすることができない。

一方、これまでに、ホウ素を選択的に吸着する樹脂としては、ローム・アンド・ハース社からアンバーライトIRA-743の商品名で市販されている(例えば、トレイス・エレメンツ・イン・ザ・エンバイロメント(Trace Elements in the Environment), 123号, 139～143頁, 1973年参照)。この公知の吸着剤は、ホウ素に対する選択性にはすぐれているが、ステレンを樹脂母体としているため、耐水性に乏しい欠点を巨大網状化により補っているが、一般的に樹脂の機械的強度に欠け、耐有機汚染性も不良で長期の使用に耐えるものではない。また、高分子反応により配位子を樹脂母体に導入するので、必要量以上にN-メチル-D-グルカミンを消費し、かつ工程が複雑であるのでコスト的にも問題がある。

本発明者は、これらの実状に鑑み、特にホウ素に対してすぐれた選択吸着能を有し、耐水性で吸

増速度が大きく、機械的強度及び耐有機溶剤性にすぐれたキレート樹脂を容易にしかも安価に製造することを目的として鋭意研究した結果、アミノポリアルコール類をフェノール環に導入した化合物を樹脂化するることにより、上記の目的がすべて達成されることを見出し、本発明を完成した。

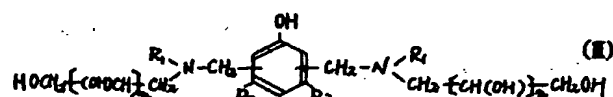
すなわち、本発明は、フェノール系キレート樹脂において、キレート形成基としてフェノール環に下配式(II)の基を有することを特徴とするフェノール系キレート樹脂及びフェノール類、アルデヒド類及び一般式(IV)



(但し、R₁は水素または炭素数1~5のアルキル基、nは1~6の整数を表わす。)

で示されるアミノポリアルコール類を反応させてフェノール環にアミノポリアルコール類が導入されたフェノール化合物を得、得られたフェノール化合物とフェノール類及びアルデヒド類とを重合

で示されるフェノール化合物、フェノール類及びアルデヒド類を架橋三次元化した樹脂、一般式(V)



(但し、R₁は水素または炭素数1~5のアルキル基、R₂、R₃は水素、水酸基、アミノ基または炭素数1~3のアルキル基、nは1~6の整数を表わす。)

で示されるフェノール化合物、フェノール類及びアルデヒド類を架橋三次元化した樹脂が好ましい。また、上配式(II)、(IV)及び(V)中のR₁はメチル基、エチル基が、R₂、R₃は水素が、nは4が好ましく、上配式(IV)及び(V)中のアルキル基は、直鎖状、枝分れ状のいずれでもよい。

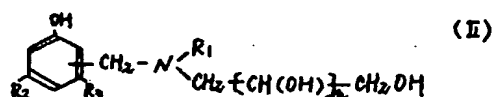
本発明に用いる一般式(V)で示されるフェノール化合物としては、たとえば、N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-イソプロピル-

架橋の存在下に重合して架橋三次元化することとを特徴とするフェノール系キレート樹脂の製造方法ならびにかかるフェノール系キレート樹脂を用いて水溶液中の金属イオンを選択的に吸着することとを特徴とする吸着処理方法である。



(但し、R₁は水素または炭素数1~5のアルキル基、nは1~6の整数を表わす。)

本発明のフェノール系キレート樹脂は、キレート形成基として式(II)の基を有しており、その中で特に一般式(II)



(但し、R₁は水素または炭素数1~5のアルキル基、R₂、R₃は水素、水酸基、アミノ基または炭素数1~3のアルキル基、nは1~6の整数を表わす。)

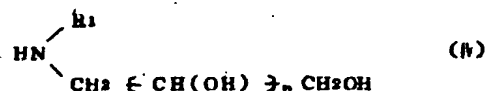
N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(2,6-ジヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(2,6-ジヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシ-6-アミノフェニルメチル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(2-ヒドロキシ-6-アミノフェニルメチル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-エチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-イソプロピル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン、N-エチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン、N-イソプロピル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-イソプロピル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-イソプロピル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン、N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン、N-イソプロピル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン。

-D-グルカミン、N-イソプロピル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(2,4-ジヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(2,4-ジヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(2-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(2-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-イソプロピル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミン、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン、N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミン、N-イソプロピル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-マンノサミンなどがあげられ、特に、N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(2-ヒドロキ

シフェニルメチル)-D-グルカミン、N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン、N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミンが好ましい。これらは単独もしくは混合して用いることができる。

本発明に用いる一般式(II)で示されるフェノール化合物としては、たとえば、(1-ヒドロキシフェニレン-2,6)-ビス-(メチル-N-メチル-D-グルカミン)、(1-ヒドロキシフェニレン-2,4)-ビス-(メチル-N-メチル-D-グルカミン)、(1-ヒドロキシフェニレン-2,6)-ビス-(メチル-N-エチル-D-グルカミン)、(1-ヒドロキシフェニレン-2,6)-ビス-(メチル-N-エチル-D-グルカミン)があげられる。

本発明に用いる一般式(III)もしくは(IV)で示されるフェノール化合物は、たとえば、一般式(III)



(但し、R₁は水素または炭素数1～5のアルキル

基、nは1～6の整数を表す。)

で示されるアミノポリアルコール類とフェノール類及びホルマリンからマンニッヒ反応により合成することができる。また、一般式(III)で示されるアミノポリアルコール類は、たとえば、D-グルコース、D-ガラクトース、D-マンノースなどの単糖類と脂肪族1級アミンとから、*Helv. Chim. Acta*, 18, 1338 (1935), 20, 83 (1937) に記載の方法により合成することができ、化学的安定性は非常にすぐれている。

本発明に用いられるフェノール類としては、たとえば、フェノール、o-エチルフェノール・m-エチルフェノール・p-エチルフェノール・ビスフェノールA・o-クレゾール・m-クレゾール・p-クレゾール・2,3-キシレノール・2,5-キシレノール・2,4-キシレノール・2,6-キシレノールなどのアルキル置換フェノール、レゾルシン・カタコールなどの多価フェノール、o-ナフトール・p-ナフトールなどのフェノール性水酸基をもつ化合物であり、これらは単独あるいは

混合して用いることができるが、なかでもフェノール、ビスフェノールA、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、レゾルシン、カタコールが好ましく、特にフェノールが好ましい。

本発明に用いられるアルデヒド類としては、たとえば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミンなどのアルデヒド誘導体、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒドに代表される芳香族アルデヒド、フルフラールなどの異節環アルデヒドなどがあり、これらは単独あるいは混合して用いることができるが、なかでもホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。

本発明のフェノール系キレート樹脂は、たとえば、N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミンのようなフェノール化合物とフェノール類及びアルデヒド類を目的に応じてその仕込みモル比を調整して重合反応によ

り樹脂化して製造することができる。一般のフェノール樹脂においては、熱処理のみで硬化するレゾール樹脂。アルデヒド類を添加して加熱すると硬化するノボラック樹脂がよく知られているが、本発明のフェノール系キレート樹脂においてもアルデヒド類とフェノール類とのモル比の変更によりレゾール型あるいはノボラック型の樹脂を製造することができる。

一般式(Ⅲ)もしくは(Ⅳ)で示されるフェノール化合物とフェノール類及びアルデヒド類より本発明のフェノール系キレート樹脂を製造するには、たとえば、次の方法で製造することができる。まず第1段階として、フェノール化合物とアルデヒド類とを反応させる。その際に、アルデヒド類をフェノール化合物に対して、モル比で0.2:1~20:1、好ましくは0.8:1~1.5:1の割合で添加し、重合触媒を加えて、20~90℃で1~6時間、好ましくは50~80℃で2~4時間加熱撹拌する。次いで、第2段階として、第1段階で得られた反応生成物にフェノール類を加えて反応させる。そ

の際に、フェノール類をフェノール化合物に対して、モル比で0.1:1~9.0:1、好ましくは0.3:1~3.0:1の割合で添加し、25~95℃で1~6時間、好ましくは50~90℃で2~4時間加熱撹拌する。さらに第3段階として、第2段階で得られた反応生成物にアルデヒド類を加えて反応させる。その際に、アルデヒド類をフェノール化合物に対して、モル比で1.0:1~6.0:1、好ましくは2.0:1~5.0:1の割合で添加し、樹々の形に成形加工したのち、60~150℃、好ましくは90~130℃に加熱することにより容易に架橋三次元化したフェノール系キレート樹脂を製造することができる。もちろん、従来公知の小塚状フェノール系キレート樹脂を製造する方法と全く同様な方法を用いて、水と混合しない有機溶剤中でペール重合することにより、造粒と架橋三次元とを同時に行って小塚状のフェノール系キレート樹脂とすることができる。その際に用いる有機溶剤としては、たとえば、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、クロラ

ール、ジクロルエチレン、ジクロルエタン、1,2-ジクロルプロパンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、クロルベンゼン、オージクロルベンゼン、p-ジクロルベンゼン、ブロムベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンなどの芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロプロパンなどの脂環式炭化水素類、シクロヘキサノール、シクロペンタノールなどの環状アルコール類などがあげられる。ペール重合時の反応温度及び反応時間としては、反応生成物の種類、溶媒の種類、その他の条件により必ずしも一定しないが、通常は60~150℃で1~7時間、好ましくは90~130℃で2~5時間の間を選択すればよいが、できるだけ均一な組成のキレート樹脂を得るためには、重合反応の温度を20~90℃に制御し、次いで、樹々に昇温することが望ましい。最終的には、90~130℃に低減温度で反応を進行させ、所望の架橋段階に到れば、減圧あるいは常圧下で加熱することにより脱水し、目的とする樹

脂組成物を得ることができる。

また、前記したフェノール類と一般式(Ⅲ)もしくは(Ⅳ)で示されるフェノール化合物との混合比は、キレート樹脂の性能及び耐久性に影響するものであり、フェノール類とフェノール化合物との比が、モル比で0.1:1より小さいと架橋三次元化が十分に進行せず実用に耐えうる樹脂が得難くなり、他方、モル比が9.0:1を越えると、本発明の目的とするキレート性能が不十分となるのでモル比で0.1:1~9.0:1の範囲になるように混合することが望ましいが、特に0.3:1~3.0:1の範囲になるように混合することが好ましい。

前記した1~3段階の縮合反応を行うに際して用いられる重合触媒としては、たとえば、塩酸、硫酸、ホウ酸などの鉱酸類、ギ酸、シュウ酸、トリクロル酢酸、ジクロル酢酸、モノクロル酢酸などの有機酸類、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの金属水酸化物類、アンモニア、トリメチルア

ミン、トリエチルアミンなどのアミン類及びピリジン、ピペリジン、ピペラジンなどの環状アミン類があげられる。これらは単独あるいは混合物として用いることができるが、吸着容量が大きく、かつホウ素、アンチモンなどに対して高い選択性を有するフェノール系キレート樹脂を製造するには、アルカリ触媒の方が最適である。

本発明のフェノール系キレート樹脂は、その赤外線吸収スペクトルが、 3500cm^{-1} 及び 1100cm^{-1} 付近において、水酸基に基づく特性吸収ピークを示すので、これによって同定することができる。

また、元素分析値(N%)により、一般式(II)もしくは(III)で示されるフェノール化合物のモル比を求めることができる。

本発明のフェノール系キレート樹脂は、ビーズ状、粉末状、塊状、板状、膜状、環状、糸状等どのような形態でも用いられるが、通常はビーズ状の樹脂が用いられる。

本発明のフェノール系キレート樹脂は、金属イオン、特にホウ素、アンチモンに対してすぐれた

捕獲効果を示すので、全てのホウ素含有溶液、特に濃度増水中に微量に存在するホウ酸もしくはホウ酸イオンを選択的に吸着除去することができる。

本発明のフェノール系キレート樹脂は、その形状に応じて種々の方法での使用が可なりであり、例えばカラムまたは塔に充填し、これにホウ素その他の金属含有液を通液するかあるいは本発明の樹脂を金属含有溶液中に浸漬するなどの方法で用いられる。この場合、金属含有溶液の温度として $5^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ の間が適当で、 $15^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の間が好ましく、金属イオンを樹脂に接触させる時間として、1分～50時間の間が適当で、10分～2時間の間が好ましい。また金属イオンを吸着した本発明の樹脂からの金属イオンの回収は、一般市販のキレート樹脂やイオン交換樹脂と同じように稀酸水溶液またはアルカリ性水溶液と接触させることにより容易に行われ、また再生された樹脂は、何回もくり返し使用可能である。

本発明のフェノール系キレート樹脂は以上詳述してきたように簡単な製造法で得られ、特殊金属

捕獲効果、特にホウ素に対してすぐれた捕獲効果を示すものであり、アミノ基を含有しているので樹脂基性イオン交換樹脂として利用できる。しかも簡単な脱処理で何回でも再生使用可能なものであるから実用的であり、今までのフェノール系キレート樹脂とは異なる新しい用途に利用し得る新規な樹脂である。

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。尚、実施例中の%は重量%を表わす。

実施例1

N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン62.0gに、12%カセイソーダ水溶液137.8gを冷却しながら徐々に加えて均一な溶液とし、これに37%ホルマリン20.0gを添加し、 $65^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱攪拌した。得られた反応液を 50°C に冷却したのち、フェノール19.4gを添加し、 $85^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱攪拌を続けた。さらにこの反応液を 50°C に冷却し、37%ホルマリン46.8gを加えて $65^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱攪拌したのち、 30°C に冷却すると、粘糊な反

応液が得られた。この反応液をクロルベンゼンを溶剤として、常法によりパール重合を行うと、88.0gの小珠状に架橋三次元化した樹脂が得られた。

この樹脂を水洗浄したのち、4.0%塩酸で中和し、次いで4.0%カセイソーダ水溶液で処理したのち、フェノールフタレインが無色を呈するまで十分に水洗処理すると、黒褐色の樹脂となり、その含水率は42.7%であった。また、この黒褐色の樹脂を細かく粉碎し、乾燥したものの赤外線吸収スペクトルは、 3500cm^{-1} 及び 1100cm^{-1} 付近に水酸基に基づく特性吸収ピークを示し、元素分析値(N: 3.28%)より、フェノールとN-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミンとのモル比は1:0.95であった。

実施例2

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミン64.9gに、10%のカセイソーダ水溶液82.4gを冷却しながら徐々に加えて均一な溶液とし、これに37%ホルマリン20.0gを

添加し、65~70℃で2時間加熱撹拌した。得られた反応液を50℃に冷却したのち、レゾルシン22.7gを添加し、65~70℃で1時間加熱撹拌を続けた。さらに、この反応液を30℃に冷却し、37%ホルマリン46.8gを加えて30℃で1時間撹拌すると粘稠な反応液が得られた。この反応液をトリクロルエチレンを溶剤として、常法によりベール重合を行くと、92.6gの小球状に架橋三次元化した樹脂が得られた。

この樹脂を水洗浄したのち、4.0%塩酸で中和し、次いで4.0%カセイソーダ水溶液で処理したのち、フェノールフタレインが無色を呈するまで十分に水洗処理すると、黒褐色の樹脂となり、その含水率は54.5%であった。

また、この黒褐色の樹脂を細かく粉砕し、乾燥したものの赤外線吸収スペクトルは 3500cm^{-1} 及び 1100cm^{-1} 付近に水酸基に基づく特性吸収ピークを示し、元素分析値(N: 3.01%)より、レゾルシンとN-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミンとのモル比は1:0.90

(メチル N-メチル-D-グルカミン) 63.0gに10%カセイソーダ水溶液132gを冷却しながら徐々に加えて均一な溶液とし、これに37%ホルマリン20.0gを添加し、65~70℃で2時間加熱撹拌した。得られた反応液を30℃に冷却したのち、フェノール19.4gを添加し、80~85℃で2時間加熱撹拌を続けた。さらにこの反応液を30℃に冷却し、37%ホルマリン46.8gを加えて30℃で30分間撹拌すると粘稠な反応液が得られた。この反応液をクロルベンゼンを溶剤として、常法によりベール重合を行くと、93.0gの小球状に架橋三次元化した樹脂が得られた。

この樹脂を水洗浄したのち、4.0%カセイソーダ水溶液で中和処理し、次いで、フェノールフタレインが無色を呈するまで十分に水洗処理すると、黒褐色の樹脂となり、その含水率は63.7%であった。

また、この黒褐色の樹脂を細かく粉砕し、乾燥したものの赤外線吸収スペクトルは 3500cm^{-1} 及び 1100cm^{-1} 付近に水酸基に基づく特性吸収ピークを

であった。

実施例3

N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-グルカミンの代りに、N-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミンを用いること以外は全く実施例1と同様にして、ベール重合を行い、90.0gの小球状に架橋三次元化した樹脂を得た。

この樹脂を実施例1と同様にして洗浄処理すると、黒褐色の樹脂が得られ、その含水率は47.5%であった。

また、この黒褐色の樹脂を細かく粉砕し、乾燥したものの赤外線吸収スペクトルは、 3500cm^{-1} 及び 1100cm^{-1} 付近に水酸基に基づく特性吸収ピークを示し、元素分析値(N: 3.21%)より、フェノールとN-メチル-N-(2-ヒドロキシフェニルメチル)-D-ガラクトミンとのモル比は1:0.88であった。

実施例4

(1-ヒドロキシフェニレン-2,4)-ビス

を示し、元素分析値(N: 3.33%)より、フェノールと(1-ヒドロキシフェニレン-2,4)-ビス-(メチル N-メチル-D-グルカミン)とのモル比は1:0.6であった。

実施例5~8, 比較例1~2

実施例1~4で得た湿潤状態のフェノール系キレート樹脂を用い、これを0.50mlとなるようにして、ホウ素を含有した濃厚塩化マグネシウム水溶液25mlに28℃下で浸漬し、24時間浸漬後の、被処理液中に残存するホウ素濃度をクルクミン-シュウ酸法(新実験化学講座, 9巻, 丸善, 1975, 78~79頁)より定量化し、樹脂の吸着量を求めた。比較例として、市販の強塩基性イオン交換樹脂ダイヤイオン8A-10A(三愛化成製)及びアンバーライトIRA-748(ローマ・アンド・ハース社製)を同様にして用いて測定した。

その結果を表1に示す。

なお、被処理液である濃厚塩化マグネシウム水溶液の組成は、

(MgCl₂: 120g/L, B: 100mg/L as H₃BO₃)

0.025M $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ (1:4)緩衝液後、

PH 7.6)

であった。

表 1

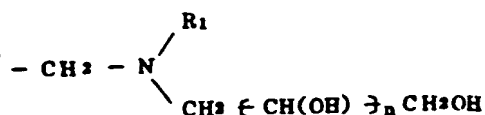
	使用した樹脂	被処理液のPP濃縮液 (mg/L)		樹脂の吸着量 (mg Dye/g 樹脂)
		処 理 前	処 理 後	
実施例 3	実施例 1	100	6	4.7
6	2	100	4	4.8
7	3	100	8	4.8
8	4	100	6	4.7
比較例 1	マイカ SA-10A	100	100	0
2	アークライト EA-743	100	20	4.0

(54) PHENOLIC CHELATE RESIN, PREPARATION THEREOF AND ADSORBING TREATMENT

(11) 57-197040 (A) (43) 3.12.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-81475 (22) 27.5.1981
 (71) UNITIKA K.K. (72) YOSHIKI IWAYA
 (51) Int. Cl.³ B01J45/00, C08G8/24, C08G14/06

PURPOSE: To obtain a phenolic chelate resin having selective adsorbing capacity to boron, by introducing amino polyalcohols into a phenol nucleus as a chelate forming group.

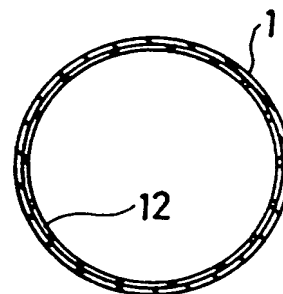
CONSTITUTION: In a phenolic chelate resin, amino polyalcohols having a group shown by formula (wherein R_1 is H or 1~5c alkyl, n is an integer of 1~6) is introduced into a phenol nucleus as a chelate forming group. Thus a phenolic chelate resin is obtained by a simple method, which has an excellent effect of adsorbing special metals, especially, boron in an aqueous solution and permits repeated use by simply regenerating with an acid.

**(54) APPARATUS FOR SELECTING NON-MAGNETIC METAL**

(11) 57-197047 (A) (43) 3.12.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-81495 (22) 28.5.1981
 (71) FUJI DENKI SEIZO K.K.(1) (72) TADAO SUGITA(1)
 (51) Int. Cl.³ B03C1/24

PURPOSE: To enable to develop selecting property and to obtain high selecting and recovery ratio by applying a means enhancing coefficient of friction to the inner peripheral wall surface of the rotary drum of a rotary type non-magnetic metal selecting apparatus.

CONSTITUTION: In a rotary type non-magnetic metal selecting apparatus for selecting and recovering a non-magnetic metal such as aluminum or the like mixed in a waste material, as a means increasing coefficient of friction acting between the inner peripheral wall surface of a rotary drum 1 and a mixture to be selected, rubber lining layer 12 is applied to said inner peripheral wall surface thereof or said inner peripheral wall surface is roughened to form a matted surface. By this drum structure, the mixture to be selected is sufficiently stirred as well as selecting action due to a moving magnetic field is made well and the selecting and recovery ratio of a non-magnetic metal is enhanced.

**(54) ELECTRIC DUST COLLECTING APPARATUS**

(11) 57-197048 (A) (43) 3.12.1982 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-80921 (22) 29.5.1981
 (71) HITACHI PLANT KENSETSU K.K. (72) TSUGITA YUKITAKE(3)
 (51) Int. Cl.³ B03C3/00, B03C3/40

PURPOSE: To prevent the lowering of dust collecting ratio owing to the lowering of particle charge amount and dust collecting electric field by providing charging apparatuses having a charging electrode and an earth electrode to respective inflow sides of each dust collecting chambers of an electric dust collecting apparatus.

CONSTITUTION: Charging electrodes 3 are respectively provided to the gas inflow sides of each discharge electrodes 1 and earth electrodes 4 are provided to positions opposed to said discharging electrodes. Dust 7 in a combustion exhaust gas is collected by dust collecting electrodes 2 by an electric field due to corona discharge formed in a space between the charging electrodes 3 and earth electrodes 4. By this mechanism, because high density charged dust is collected, the moving speed of dust moving to the dust collecting electrodes 2 from the gas is high and high dust collecting ratio is obtained.

